

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003年4月24日 (24.04.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/033139 A1

(51) 国際特許分類7:
27/057, 27/192, C07C 253/26, 255/08 B01J 23/88,
[JP/JP]; 〒104-0031 東京都中央区京橋一丁目12番
5号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/09832

(22) 国際出願日: 2002年9月25日 (25.09.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-314054
2001年10月11日 (11.10.2001) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ダイ
ヤニトリックス株式会社 (DIA-NITRIX CO., LTD.)

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 宮氣 健一
(MIYAKI, Kenichi) [JP/JP]; 〒230-0053 神奈川県横
浜市鶴見区大黒町10番1号 ダイヤニトリックス株式会社
技術研究所内 Kanagawa (JP). 柳田 元男
(YANAGITA, Motoo) [JP/JP]; 〒230-0053 神奈川県横
浜市鶴見区大黒町10番1号 ダイヤニトリックス株式会社
技術研究所内 Kanagawa (JP). 森 邦夫
(MORI, Kunio) [JP/JP]; 〒230-0053 神奈川県横浜市
鶴見区大黒町10番1号 三菱レイヨン株式会社
化成品開発研究所内 Kanagawa (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AMMOXIDATION CATALYST

(54) 発明の名称: アンモ酸化用触媒の製造方法

(57) Abstract: A method for producing a catalyst for the ammonoxidation of an organic compound which contains molybdenum (component (1)), bismuth (component (2)), at least one element selected from the group consisting of nickel, cobalt, zinc, magnesium, manganese and copper (component (3)), and at least one element selected from the group consisting of lanthanum, cerium, praseodymium and neodymium (component (4)), characterized in that it comprises a first liquid preparation step of preparing a first liquid which contains at least a part of the material of the component (1), at least a part of the material of the component (2) and at least a part of the material of the component (3) and does not contain the material of the component (4), and a second liquid preparation step of adding at least the material of the component (4) to the first liquid, to thereby prepare a second liquid. A catalyst produced by the method is useful for the ammonoxidation of an organic compound, especially for the synthesis of acrylonitrile by the ammonoxidation of propylene.

(57) 要約:

本発明は、有機化合物のアンモ酸化、特にプロピレンのアンモ酸化によるアクリロニトリルの合成に有用な触媒の製造方法を提供する事を目的とする。

本発明は、モリブデン(成分(1))と、ビスマス(成分(2))と、ニッケル、コバルト、亜鉛、マグネシウム、マンガンおよび銅よりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素(成分(3))と、ランタン、セリウム、プラセオジムおよびネオジムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素(成分(4))とを含有する有機化合物のアンモ酸化用触媒の製造方法であって、前記成分(1)の原料の少なくとも一部と、前記成分(2)の原料の少なくとも一部と、前記成分(3)の原料の少なくとも一部と含み、前記成分(4)の原料を含まない第1液を調製する第1液調製工程と、前記第1液に、少なくとも前記成分(4)の原料を添加して第2液を調製する第2液調製工程とを有するものである。

WO 03/033139 A1

31.436 Tc1

5/2003



(74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA,Masatake et al.); 〒169-8925 東京都 新宿区 高田馬場三丁目 23番 3号 ORビル Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): CN, KR, RO, US.

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

明細書

アンモ酸化用触媒の製造方法

技術分野

本発明は、有機化合物のアンモ酸化に用いられる複合酸化物系触媒の製造方法に関する。

背景技術

有機化合物のアンモ酸化に用いられる触媒として、これまでに種々の触媒が開示されている。

例えば、プロピレンをアンモ酸化してアクリロニトリルを合成する触媒として、特公昭38-17967号公報にはモリブデン、ビスマスおよび鉄を含む酸化物触媒が、特公昭38-19111号公報には鉄およびアンチモンを含む酸化物触媒が開示されている。

これらの触媒の改良はその後も精力的に続けられ、近年、希土類元素を必須成分として含む触媒が数多く提案されている。

例えば、特開昭51-40391号公報、特開昭59-204163号公報、特開平7-47272号公報、特開平7-51570号公報、特開平11-169715号公報、特開2000-5603号公報、特開2001-114740号公報などには、モリブデンと、ビスマスと、鉄と、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム等の希土類元素とを含む触媒が開示されている。

また、これらの触媒については、目的生成物の収率をより向上させるため、触媒製造法の検討も行われている。

例えば、特開平6-9530号公報にはモリブデン、ビスマス、ニッケル、コバルトを含むスラリーを90℃で3時間加熱する方法が、特許2520282号公報には触媒成分を含むスラリーをpH5以下に調整する方法が、特許2640356号公報にはモリブデンおよび鉄を含むスラリーのpHを5以下に調整し、50～120℃の範囲で加熱処理する方法などが開示されている。

しかしながら、これらの触媒製造法によれば、目的生成物の収率の改善や、長時間にわたる反応成績の維持の面において、ある程度の効果は得られたものの、そのレベルは工業的には必ずしも満足できるものではなく、目的生成物収率が高く、しかもその収率を長時間維持できる触媒の開発が強く求められていた。

本発明は上記の課題を解決するためになされたものであり、有機化合物のアンモ酸化、特にプロピレンのアンモ酸化によるアクリロニトリルの合成に有用な触媒の製造方法を提供するものである。

発明の開示

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、有機化合物のアンモ酸化に用いられる複合酸化物系触媒を製造するに際し、各原料を特定の順序で混合した場合に、目的生成物の収率を、長時間にわたって高レベルに維持できることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明のアンモ酸化用触媒の製造方法は、モリブデン（成分（1））と、ビスマス（成分（2））と、ニッケル、コバルト、亜鉛、マグネシウム、マンガンおよび銅よりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素（成分（3））と、ランタン、セリウム、プラセオジムおよびネオジムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素（成分（4））とを含有する、有機化合物のアンモ酸化用触媒の製造方法であって、前記成分（1）の原料の少なくとも一部と、前記成分（2）の原料の少なくとも一部と、前記成分（3）の原料の少なくとも一部とを含み、前記成分（4）の原料を含まない第1液を調製する第1液調製工程と、前記第1液に、少なくとも前記成分（4）の原料を添加して第2液を調製する第2液調製工程とを有することを特徴とする。

本発明のアンモ酸化用触媒の製造方法は、前記第2液を、50～120℃の範囲で10分以上加熱する加熱処理工程を有することが好ましい。

前記第2液のpHは、加熱処理工程を行う前に1～6の範囲に調整することが好ましい。

前記アンモ酸化用触媒は、下記の実験式（I）で表される組成を有することが好ましい。

（I）

$$M_{10}B_iFe_jX_kCr_lE_mK_nG_oSb_pM_qZ_rO_s(SiO_2)_y \cdots$$

（式中、 M はモリブデン、 B はビスマス、 i は鉄、 j はクロム、 X はニッケル、 k はコバルト、 Cr は亜鉛、 E はマグネシウム、 m はマンガン、 K はランタン、 n はセリウム、 G はプラセオジムおよびネオジムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、 SiO_2 はシリカ、 q はルテニウム、 r はロジウム、 s はパラジウム、 t はレニウム、 o はオスミウム、 p はイリジウム、 l は白金、 m は銀、 n はホウ素、 s はリンおよびテルルよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、 Z はリチウム、 r はナトリウム、 s はルビジウムおよびセシウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、 O は酸素を表す。そして添字 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h 、 m 、 n 、 x および y は原子比を表し、 $M = 10$ のとき、 $a = 0.1 \sim 2.5$ 、 $b = 0.1 \sim 1.0$ 、 $c = 2 \sim 1.2$ 、 $d = 0.1 \sim 2.5$ 、 $e = 0.1 \sim 2.5$ 、 $f = 0.0$

1～2、g=0～5、h=0～20、m=0～3、n=0～1であり、
xは上記各成分が結合して生成する金属酸化物の酸素の数である。また、
y=0～200である。)

また、前記アンモ酸化用触媒が流動層反応用触媒であり、その組成が
下記式(I I)で表されることが好ましい。



また、前記有機化合物は、プロピレンであることが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明の製造方法で製造されるアンモ酸化用触媒は、モリブデン(成
分(1))と、ビスマス(成分(2))と、ニッケル、コバルト、亜鉛、
マグネシウム、マンガンおよび銅よりなる群から選ばれた少なくとも一
種の元素(成分(3))と、ランタン、セリウム、プラセオジムおよび
ネオジムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素(成分(4))
とを含有する複合酸化物系触媒であって、例えば、オレフィン、アルコ
ール、エーテル、芳香族化合物、ヘテロ環芳香族化合物等の有機化合物
のアンモ酸化に好適に使用されるものである。また、本発明の製造方法
で製造されるアンモ酸化用触媒には、成分(1)～(4)以外の元素が
含まれていてもよい。

有機化合物の具体例としては、プロピレン、イソブテン、メタノール、
エタノール、ターシャリーブタノール、メチルターシャリーブチルエー
テル、トルエン、キシレン、ピコリン、キナルジンなどを例示できるが、
本発明の製造方法で得られるアンモ酸化触媒は、中でもプロピレンをア
ンモ酸化して、アクリロニトリルを合成する際の使用に特に適していて、
高い収率でアクリロニトリルを製造でき、しかもその収率を長時間維持
できる。

本発明のアンモ酸化用触媒の製造方法では、まず、モリブデン(成
分(1))の原料の少なくとも一部と、ビスマス(成分(2))の原料の
少なくとも一部と、ニッケル、コバルト、亜鉛、マグネシウム、マンガ
ンおよび銅よりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素(成分
(3))の原料の少なくとも一部と含み、一方、ランタン、セリウム、
プラセオジムおよびネオジムよりなる群から選ばれた少なくとも一
種の元素(成分(4))の原料を含まない第1液を調製する第1液調製工程
を行う。

ここで、成分(1)の原料としては特に制限はなく、例えば、三酸化
モリブデンのようなモリブデン酸化物；モリブデン酸、パラモリブデン
酸アンモニウム、メタモリブデン酸アンモニウムのようなモリブデン
酸；これらモリブデン酸のアンモニウム塩；リンモリブデン酸、ケイモ

リブデン酸のようなモリブデンを含むヘテロポリ酸；これらヘテロポリ酸の塩などを用いることができる。

これら成分（1）の原料は、固体のまま使用しても、あらかじめ水などの溶媒に溶解、あるいは分散させて使用してもよい。

成分（2）の原料としては、金属ビスマスまたはその化合物であれば特に制限はなく、例えば、硝酸ビスマス、炭酸ビスマス、硫酸ビスマス、酢酸ビスマス等のビスマス塩；三酸化ビスマス等を用いることができる。

また、これら成分（2）の原料は、固体のままで使用する以外に、水や硝酸水溶液などにあらかじめ溶解させた溶液として使用する方法、あるいは、これら溶液から析出した固体を含むビスマス化合物のスラリーとして使用する方法などがある。

成分（3）、すなわち、ニッケル、コバルト、亜鉛、マグネシウム、マンガンおよび銅よりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素の原料としては、通常、これらの酸化物、あるいは強熱することにより酸化物になり得る硝酸塩、炭酸塩、有機酸塩、水酸化物や、それらの混合物などを用いることができる。

第1液調製工程においては、成分（4）の原料を加えず、成分（1）～（3）のそれぞれの原料の少なくとも一部を加えればよく、必ずしも成分（1）～（3）のそれぞれの全量を混合しなくてよい。その場合には、成分（1）～（3）の残りの原料を、この第1液調製工程よりも後の任意の段階で適宜添加すればよい。

また、第1液調製工程では、水などの溶媒が使用されて第1液が調製されるが、溶媒としては水の他、必要に応じて硝酸水溶液などの酸溶液や、アンモニア水などのアルカリ溶液等を使用してもよい。また、これら溶媒は加温して使用してもよい。

また、成分（4）の原料を含まず、成分（1）～（3）のそれぞれの原料の少なくとも一部を含む第1液を調製する限りにおいては、各成分（1）～（3）の混合方法、混合順序には制限はない。

例えば、成分（1）、（2）、（3）の各原料をそれぞれ水などの溶媒に溶解あるいは分散させた後、各溶液あるいはスラリーを混合して、第1液としてもよいし、固体状態にある成分（1）、（2）、（3）の各原料を混合したものに、溶媒を加えて第1液としてもよい。

また、ここで製造するアンモ酸化用触媒が、成分（1）～（4）以外の元素（以下、成分（5）という。）を含む場合には、この第1液調製工程で、その原料の全量または一部を混合してもよい。

成分（5）の原料としては、これら元素の酸化物、あるいは強熱することにより酸化物になり得る硝酸塩、炭酸塩、有機酸塩、水酸化物や、それらの混合物などを用いることができる。

なお、第1液の形態は、各成分が溶解した溶液状態でも、各成分の少なくとも一部は溶解していないスラリー状態でもよい。

ついで、第1液調製工程で得られた第1液に、少なくとも成分（4）、すなわち、ランタン、セリウム、プラセオジムおよびネオジムよりなる

群から選ばれた一種以上の元素の原料を添加して、第2液を調製する第2液調製工程を行う。

この第2液調製工程においては、少なくとも成分(4)の原料を第1液に添加する限りは、必要に応じて成分(5)の原料をここで添加したり、成分(1)～(3)の原料の残量分を添加してもよい。また、成分(4)を添加する場合には、この固体原料をそのまま第1液に添加してもよいし、あらかじめ溶媒に溶解または分散させた後、第1液に添加してもよい。

なお、第2液の形態は、目的とするアンモ酸化用触媒の組成や、原料として使用する化合物の種類などによって異なり、各成分が溶解した溶液状態でも、各成分の少なくとも一部が溶解していないスラリー状態でもよい。

このようにして、第1液調製工程後に、少なくとも成分(4)の原料を添加する第2液調製工程を行うことによって、目的生成物の収率を、長時間にわたって高レベルに維持できるアンモ酸化用触媒を製造できる。

このような効果が発現する理由については未だ明らかではないが、まず、成分(1)の原料の少なくとも一部と、成分(2)の原料の少なくとも一部と、成分(3)の原料の少なくとも一部と含み、前記成分(4)の原料を含まない第1液を調製し、その後、これに、少なくとも成分(4)の原料を添加することにより、アンモ酸化に好ましい触媒構造、あるいは触媒前駆体構造の生成が促進されるためと考えられる。

ついで、このようにして得られた第2液のpHを必要に応じて1～6の範囲に調整する。

ここで、第2液のpHは1～6の範囲外であってもよいが、1～6の範囲内であると、後述する加熱処理工程を効果的に行うことができ、最終的に得られるアンモ酸化用触媒が、目的生成物を高収率で製造可能なものとなる。pHが1未満あるいは6を超えると目的生成物収率が低下することがある。

第2液のpHは、より好ましくは下限が1.5であり、上限は5.5である。pHの調整方法としては、例えばpHを高くするにはアンモニア水溶液などのアルカリ性水溶液を添加する方法が例示でき、一方、pHを低くするには硝酸水溶液などの酸性水溶液を添加する方法を例示できる。

また、ここで、特許2747920号公報にも示されているように、第2液のゲル化抑制のために、エチレンジアミン四酢酸、乳酸、クエン酸、酒石酸、グルコン酸などのキレート剤を第1液または第2液に添加し、これを共存させてもよい。これらキレート剤の添加は、pHが高くゲル化が起こりやすい場合に有効であるが、pHを、例えば1～3の範囲など比較的低い値に調整する場合であっても、少量添加することにより、目的生成物収率や活性の向上という効果を示すことがある。

ついで、必要に応じてpH調整された第2液を加熱する加熱処理工程を行うことが好ましい。加熱処理工程を行うことによって、触媒の構造、

あるいは、触媒前駆体の構造がより安定となり、高性能なアンモ酸化用触媒を再現性よく、安定に製造することができる。

加熱処理工程は加圧下で行っても常圧下で行ってもよい。また、処理温度には特に制限はないが、50℃以上が好ましく、80℃以上がより好ましい。50℃未満では加熱処理工程の効果が発現しない場合がある。また、処理温度の上限にも特に制限はないが、加熱処理が常圧下で行われる場合には、通常120℃以下である。処理時間は、短すぎると、その効果が不十分となる場合があるため、好ましくは10分以上であり、より好ましくは30分以上である。処理時間の上限には特に制限はないが、必要以上に長時間処理しても、得られる効果は同程度であるので、通常10時間以内である。

こうして加熱処理工程を行った後に、必要に応じて成分(5)の原料を添加したり、これ以前の各段階で添加していなかった成分(1)～(3)の原料の残量を添加してもよい。

ついで、第2液を乾燥し、焼成することによりアンモ酸化用触媒を得ることができる。

乾燥方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。この触媒を、プロピレンをアンモ酸化してアクリロニトリルを製造する際に使用する場合には、噴霧乾燥法で乾燥して流動層で使用可能な略球形の触媒粒子とすることが好ましい。

噴霧乾燥には、回転円盤式、ノズル式などの一般的な噴霧乾燥装置を使用できる。また、ここで噴霧乾燥の条件は、最終的に得られるアンモ酸化用触媒が流動層反応器で使用されるものであれば、流動層において好ましく使用できるような後述の粒径範囲となるように適宜条件設定されることが好ましい。

ついで、乾燥して得られた乾燥粒子を焼成するが、焼成方法としては、200～500℃の範囲で0.1～20時間焼成する低温焼成の後に、500～700℃の範囲で0.1～20時間焼成する高温焼成を行うことが好ましい。このように焼成を低温と高温の2段階で行うと、得られるアンモ酸化用触媒の性能が、向上する場合がある。また、このように焼成を低温範囲と高温範囲の2つの温度範囲でそれぞれ行う限り、各温度範囲内において異なる温度で複数回焼成してもよい。

また、低温焼成および高温焼成は、いずれも酸素含有ガス雰囲気中で行なうことが好ましく、空気中の他、酸素と、窒素、炭酸ガス、水蒸気などとが適宜混合された雰囲気中で行なうことができる。

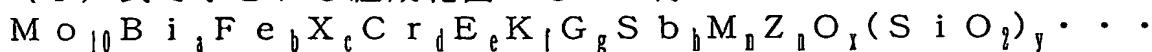
また、焼成には、箱型炉、トンネル炉、回転焼成炉、流動焼成炉等を用いることができるが、アンモ酸化用触媒を流動層で使用可能な流動層触媒とする場合には、最も後段の焼成時に流動焼成炉を用いることが好ましい。

このようにして製造された触媒の粒径は、5～200μmとすることが好ましい。粒径の下限は10μmがより好ましく、上限は150μmがより好ましい。このような粒径であれば、流動性が優れ、流動層反応

器での使用に適する。

このような粒径の制御は、前述した乾燥時の条件を制御することなどにより行える。なお、ここでいう粒径とは、粒子全体の平均粒径ではなく、各々の粒子の粒径を表す。

以上説明した方法で製造されるアンモ酸化用触媒としては、モリブデン（成分（1））と、ビスマス（成分（2））と、ニッケル、コバルト、亜鉛、マグネシウム、マンガンおよび銅よりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素（成分（3））と、ランタン、セリウム、プラセオジムおよびネオジムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素（成分（4））とを含有する複合酸化物系の触媒であれば制限はないが、特に、下記（I）式で示される組成範囲のものが好ましい。



式（I）中、 M はモリブデン、 B はビスマス、 i は鉄、 c はクロム、 k はカリウム、 l はアンチモンおよびケイ素を表す。

X はニッケル、コバルト、亜鉛、マグネシウム、マンガンおよび銅よりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表すが、 X としてニッケルおよび／またはコバルトを含むことが好ましい。

E はランタン、セリウム、プラセオジムおよびネオジムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表すが、 E としてはランタンおよび／またはセリウムを含むことが好ましい。

G はカルシウム、ストロンチウム、バリウム、カドミウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、タングステン、ゲルマニウム、スズ、イットリウム、サマリウム、アルミニウム、ガリウムおよび鉛よりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表す。

M はルテニウム、ロジウム、パラジウム、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、銀、ホウ素、リンおよびテルルよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表す。

Z はリチウム、ナトリウム、ルビジウムおよびセシウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表す。また、 O は酸素を表す。

そして添字 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h 、 m 、 n 、 x および y は原子比を表し、 M の下限は好ましくは0.1、より好ましくは0.2、上限は好ましくは2.5、より好ましくは2である。

b の下限は好ましくは0.1、より好ましくは0.3、上限は好ましくは1.0、より好ましくは8である。

c の下限は好ましくは2、より好ましくは3、上限は好ましくは12、より好ましくは10である。

d の下限は好ましくは0.1、より好ましくは0.2、上限は好ましくは2.5、より好ましくは2である。

e の下限は好ましくは0.1、より好ましくは0.2、上限は好ましくは0.5である。

f の下限は好ましくは0.1、より好ましくは0.2、上限は好ましくは0.5である。

g の下限は好ましくは0.1、より好ましくは0.2、上限は好ましくは0.5である。

h の下限は好ましくは0.1、より好ましくは0.2、上限は好ましくは0.5である。

m の下限は好ましくは0.1、より好ましくは0.2、上限は好ましくは0.5である。

n の下限は好ましくは0.1、より好ましくは0.2、上限は好ましくは0.5である。

x の下限は好ましくは0.1、より好ましくは0.2、上限は好ましくは0.5である。

y の下限は好ましくは0.1、より好ましくは0.2、上限は好ましくは0.5である。

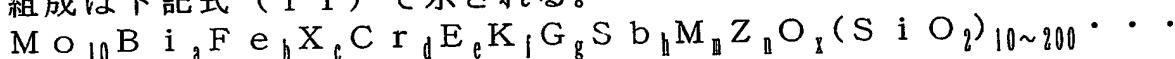
くは2.5、より好ましくは2である。

fの下限は好ましくは0.01、より好ましくは0.05、上限は好ましくは2、より好ましくは1.5である。

xは、上記各成分が結合して生成する金属酸化物の酸素の数であって、自ずから決まる数値である。

また、gの下限は0、上限は好ましくは5、hの下限は0、上限は好ましくは20、mの下限は0、上限は好ましくは3、nの下限は0、上限は好ましくは1である。また、yの下限は0、上限は好ましくは20であるが、特に触媒を流動層反応用触媒として用いる場合には、yを10～200、好ましくは20～150の範囲で用いると触媒強度と目的生成物収率の向上の両立がはかれ好ましい。

すなわち、流動層反応用触媒として用いる場合の、好ましい触媒成分の組成は下記式（II）で示される。



(II)

このように上記式（I）や（II）で表される組成のアンモ酸化用触媒を、特に上述のような製造方法で製造することによって、目的物収率が高く、また、そのような高い収率が長時間維持され、特にプロピレンからアクリロニトリルを製造する際に適した高性能な触媒が得られる。

また、ここで製造されるアンモ酸化用触媒が、特に、鉄とアンチモンを含むものである場合には、アンチモン酸鉄をその原料として使用することも可能である。触媒中にアンチモンと鉄が、アンチモン酸鉄の形態で含まれると、より一層触媒性能が向上する場合がある。

アンチモン酸鉄は、特開平4-118051号公報、特開平10-231125号公報等に記載されている化学式 $FeSbO_4$ で表される化合物であり、X線回折により同定できる。アンチモン酸鉄の調製法としては種々提案されているが、例えば、特開平4-118051号公報、特開平10-231125号公報等に記載の方法から適宜選択すればよい。また、アンチモン酸鉄は、アンチモンと鉄以外の元素を少量含んでいてもよい。

アンモ酸化用触媒中にアンチモン酸鉄を含有させる場合には、別途アンチモン酸鉄を上記の各公報に開示された調製法などで調製し、添加することが好ましい。アンチモン酸鉄は触媒製造工程の中の任意の場所で添加することができる。

得られたアンモ酸化用触媒は、そのままでも、あるいは担体に担持して用いることもできる。

このアンモ酸化用触媒を、プロピレンのアンモ酸化によるアクリロニトリルの製造に使用する場合には、特に担体としてシリカを使用して、流動層触媒として用いるのが好ましい。担体としてシリカを用いる場合、シリカの原料としてはシリカゾル、ヒュームド・シリカ等が用いられ、これらの中では、取り扱い性などに優れていることからシリカゾルを用

いるのが好ましい。

また、担体として使用されるシリカは、式 (I) および (II) 中の Si の元素比内、すなわち、 $Mo = 1.0$ において 200 以下の範囲で使用されることが好ましい。

本発明の製造方法で製造されたアンモ酸化用触媒は、種々の有機化合物をアンモ酸化する際に、固定床反応器や流動層反応器内に充填されて使用される。

反応が、気相流通系で行われる場合、その好適な反応条件としては、供給ガスの組成が、原料有機化合物／アンモニア／空気 = 1/0.1~3/8~12 (モル比) の範囲で、反応温度が 370~500°C、反応圧力が常圧~500 kPa である。また、見掛け接触時間は 0.1~20 秒の範囲である。なお、酸素源としては空気を単独で用いる以外にも、これを水蒸気、窒素、炭酸ガス、飽和炭化水素等で希釈して用いてよいし、酸素を富化して、酸素濃度をより高めてもよい。

このようなアンモ酸化触媒の製造方法は、特に、モリブデン (成分 (1)) と、ビスマス (成分 (2)) と、ニッケル、コバルト、亜鉛、マグネシウム、マンガンおよび銅よりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素 (成分 (3)) と、ランタン、セリウム、プラセオジムおよびネオジムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素 (成分 (4)) とを含有する有機化合物のアンモ酸化用触媒の製造方法であり、前記成分 (1) の原料の少なくとも一部と、前記成分 (2) の原料の少なくとも一部と、前記成分 (3) の原料の少なくとも一部とを含み、前記成分 (4) の原料を含まない第 1 液を調製する第 1 液調製工程と、前記第 1 液に、少なくとも前記成分 (4) の原料を添加して第 2 液を調製する第 2 液調製工程とを有しているので、目的生成物の収率が高く、しかもその収率を長時間維持できる高性能触媒を製造することができる。

また、第 2 液を、50~120°C の範囲で 10 分以上加熱する加熱処理工程を行うことによって、触媒の構造、あるいは、触媒前駆体の構造がより安定化すると考えられ、高性能なアンモ酸化用触媒を再現性よく、安定に製造することができる。

さらに、加熱処理工程前に第 2 液の pH を、1~6 の範囲に調整することによって、最終的に得られるアンモ酸化用触媒を使用した場合の目的生成物の収率が向上する。

このような方法で製造されるアンモ酸化用触媒としては上記式 (I) および (II) で示される組成のものが好ましい。

また、このような方法で得られるアンモ酸化用触媒は、特にプロピレンからのアクリロニトリルの合成に適している。

実施例

以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明する。なお、本発明は実施例の範囲に限定されるものではない。

[触媒の活性試験]

以下の実施例および比較例で製造したアンモ酸化用触媒を使用して、プロピレンのアンモ酸化によるアクリロニトリル合成を行い、アクリロニトリルの収率を求ることによって、各触媒の活性評価をした。なお、アクリロニトリルの収率は、反応開始 50 時間後、500 時間後、100 時間後にそれぞれ測定した。

反応条件は下記の通りである。

触媒流動部の内径が 25 mm、高さ 400 mm の流動層反応器に触媒を充填し、反応ガスとして、組成がプロピレン／アンモニア／空気／水蒸気 = 1 / 1. 2 / 9. 5 / 0. 5 (モル比) の混合ガスを、ガス線速度 4. 5 cm / sec で流通させた。反応圧力は 200 kPa とした。

なお、表 1 に示す接触時間、アクリロニトリル収率は下記の式により定義されるものである。

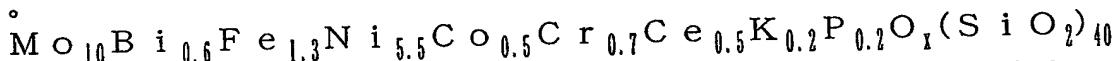
接触時間 (sec) = 見掛け嵩密度基準の触媒容積 (m¹) / 供給ガス流量 (m¹ / sec)

ここで、供給ガス流量は、反応条件 (温度、圧力) に換算した値である。

アクリロニトリル収率 (%) = (生成したアクリロニトリルのモル数 / 供給したプロピレンのモル数) × 100

[実施例 1]

下記式で示される組成のアンモ酸化用触媒を以下のようにして製造した。



ここで、酸素の原子比 x は他の元素の原子価により自然に決まる値である。以降、記載を省略する。

純水 1000 g にパラモリブデン酸アンモニウム 300. 7 g を溶解した (A 液)。

別途、3. 3% 硝酸 270 g に、硝酸ビスマス 49. 6 g、硝酸ニッケル 272. 4 g、硝酸コバルト 24. 8 g、硝酸クロム 47. 7 g、硝酸カリウム 3. 4 g を溶解した (B 液)。

A 液に、85% リン酸 3. 9 g、B 液を順次混合して第 1 液を調製した。続いてこの第 1 液に、純水 100 g に硝酸セリウム 37. 0 g を溶した液 (C 液)、20% シリカゾル 2046. 5 g、純水 270 g に硝酸第二鉄 89. 5 g、クエン酸 20 g を溶解した液 (D 液) を順次混合して第 2 液を調製した。

得られたスラリー状の第 2 液に、15% アンモニア水を添加して pH を 2. 0 に調整したのち、99°C で 1. 5 時間加熱処理した。

得られたスラリーを回転円盤式噴霧乾燥機で、入口温度を 330°C、出口温度を 160°C として噴霧乾燥した。得られた乾燥粒子を空気雰囲気中 250°C で 2 時間、400°C で 2 時間熱処理し、最終的に 650°C で 3 時間流動焼成した。

触媒の組成を表1に示す。

また、成分(4)（式(I)および(II)中、Eで表される元素）の原料を含む液、第2液のpH、加熱処理工程の条件、最後段の焼成条件、反応条件、アクリロニトリルの収率を表2に示す。

[実施例2]

組成が、 $Mo_{10}Bi_{1.0}Fe_{1.5}Ni_{4.0}Co_{1.0}Mg_{1.0}Cr_{0.4}Ce_{0.4}La_{0.3}K_{0.15}V_{0.05}(SiO_2)_{40}$ で表される触媒を、実施例1と同様の方法で製造した。

ただし、85%リン酸は使用せず、マグネシウムの原料として硝酸マグネシウムをB液に、ランタンの原料として硝酸ランタンをC液に、バナジウムの原料としてメタバナジン酸アンモニウムをA液にそれぞれ混合して用いた。

またpHは2.2に調整し、最終焼成温度は640°Cとした。

触媒の組成を表1に示す。

また、成分(4)（式(I)および(II)中、Eで表される元素）の原料を含む液、第2液のpH、加熱処理工程の条件、最後段の焼成条件、反応条件、アクリロニトリルの収率を表2に示す。

[実施例3]

組成が、 $Mo_{10}Bi_{0.8}Fe_{0.9}Ni_{3.0}Mg_{2.0}Zn_{0.5}Cr_{0.8}Ce_{0.3}Pr_{0.1}K_{0.25}W_{0.1}(SiO_2)_{50}$ で表される触媒を、実施例1と同様の方法で製造した。

ただし、硝酸コバルト、85%リン酸は使用せず、マグネシウムの原料として硝酸マグネシウム、亜鉛の原料として硝酸亜鉛をB液に、プラセオジムの原料として硝酸プラセオジムをC液に、タングステンの原料としてパラタングステン酸アンモニウムをA液にそれぞれ混合して用いた。

また、最終焼成温度は640°Cとした。

触媒の組成を表1に示す。

また、成分(4)（式(I)および(II)中、Eで表される元素）の原料を含む液、第2液のpH、加熱処理工程の条件、最後段の焼成条件、反応条件、アクリロニトリルの収率を表2に示す。

[実施例4]

組成が、 $Mo_{10}Bi_{0.5}Fe_{1.0}Ni_{2.0}Co_{4.0}Cr_{1.0}Ce_{0.4}La_{0.2}K_{0.1}Rb_{0.1}(SiO_2)_{40}$ で表される触媒を実施例1と同様の方法で製造した。

ただし、85%リン酸は使用せず、ランタンの原料として硝酸ランタンをC液に、ルビジウムの原料として硝酸ルビジウムをB液にそれぞれ混合して用いた。

また、pHは1.8に調整し、最終焼成温度を630°Cとした。

触媒の組成を表1に示す。

また、成分(4)（式(I)および(II)中、Eで表される元素）

の原料を含む液、第2液のpH、加熱処理工程の条件、最後段の焼成条件、反応条件、アクリロニトリルの収率を表2に示す。

[実施例5]

組成が、 $M_{10}B_{1.3}Fe_{1.0}Ni_{3.0}Co_{3.0}Mg_{1.0}Cr_{0.5}Ce_{0.4}La_{0.4}K_{0.15}Sm_{0.1}Te_{0.2}Cs_{0.1}(SiO_2)_{40}$ で表される触媒を実施例1と同様の方法で製造した。

ただし、85%リン酸は使用せず、マグネシウムの原料として硝酸マグネシウム、サマリウムの原料として硝酸サマリウム、セシウムの原料として硝酸セシウムをB液に、ランタンの原料として硝酸ランタンを用いてC液に、テルルの原料としてテルル酸をA液にそれぞれ混合して用いた。

また、最終焼成温度は640℃とした。

触媒の組成を表1に示す。

また、成分(4)（式(I)および(II)中、Eで表される元素）の原料を含む液、第2液のpH、加熱処理工程の条件、最後段の焼成条件、反応条件、アクリロニトリルの収率を表2に示す。

[実施例6]

組成が、 $M_{10}B_{1.5}Fe_{1.1}Ni_{6.0}Cr_{0.6}Ce_{0.5}K_{0.2}P_{0.2}(SiO_2)_{60}$ で表される触媒を実施例1と同様の方法で製造した。

ただし、硝酸コバルトは使用しなかった。

触媒の組成を表1に示す。

また、成分(4)（式(I)および(II)中、Eで表される元素）の原料を含む液、第2液のpH、加熱処理工程の条件、最後段の焼成条件、反応条件、アクリロニトリルの収率を表2に示す。

[実施例7]

組成が、 $M_{10}B_{1.6}Fe_{1.1}Ni_{5.5}Co_{0.5}Mn_{0.2}Cr_{0.8}Ce_{0.4}K_{0.2}(SiO_2)_{40}$ で表される触媒を実施例1と同様の方法で製造した。

ただし、85%リン酸は使用せず、マンガンの原料として硝酸マンガンをB液に混合して用いた。

また、pHは2.2に調整し、最終焼成温度は640℃とした。

触媒の組成を表1に示す。

また、成分(4)（式(I)および(II)中、Eで表される元素）の原料を含む液、第2液のpH、加熱処理工程の条件、最後段の焼成条件、反応条件、アクリロニトリルの収率を表2に示す。

[実施例8]

組成が、 $M_{10}B_{1.4}Fe_{4.3}Ni_{5.5}Mn_{0.5}Cu_{0.2}Cr_{0.6}Ce_{0.4}Nd_{0.2}K_{0.1}Zr_{0.1}Sb_{3.5}P_{0.2}B_{0.2}Rb_{0.1}(SiO_2)_{40}$ で表される触媒を下記の要領で製造した。

純水1000gにパラモリブデン酸アンモニウム257.5gを溶解

した (A 液)。

別途、3. 3% 硝酸 270 g に硝酸ビスマス 28. 3 g、硝酸ニッケル 233. 2 g、硝酸マンガン 20. 9 g、硝酸銅 7. 1 g、硝酸クロム 35. 0 g、硝酸カリウム 1. 5 g、オキシ硝酸ジルコニウム 3. 9 g、硝酸ルビジウム 2. 2 g を溶解した (B 液)。

A 液に 85% リン酸 3. 4 g、ホウ酸 1. 8 g、B 液を順次混合して第 1 液を調製した。続いて、この第 1 液に、純水 100 g に硝酸セリウム 25. 3 g、硝酸ネオジム 12. 8 g を溶解した液 (C 液)、20% シリカゾル 1752. 2 g、純水 270 g に硝酸第二鉄 64. 8 g、クエン酸 20 g を溶解した液 (D 液) を順次混合して第 2 液を調製した。

得られたスラリー状の第 2 液に 15% アンモニア水を添加して、pH を 2. 0 に調整したのち、99℃ で 1. 5 時間加熱処理した。

加熱処理後のスラリー状の第 2 液に、別途後述の方法で調製した 4. 0% アンチモン酸鉄スラリー 290. 5 g を添加した。

得られたスラリーを回転円盤式噴霧乾燥機で、入口温度を 330℃、出口温度を 160℃ として噴霧乾燥した。この乾燥粒子を空気雰囲気中 250℃ で 2 時間、400℃ で 2 時間熱処理し、最終的に 650℃ で 3 時間流動焼成した。

触媒の組成を表 1 に示す。

また、成分 (4) (式 (I) および (II) 中、E で表される元素) の原料を含む液、第 2 液の pH、加熱処理工程の条件、最後段の焼成条件、反応条件、アクリロニトリルの収率を表 2 に示す。

なお、ここで用いたアンチモン酸鉄スラリーは、次の要領で調製した。

硝酸 (65 重量%) 1815 g と純水 1006 g とを混合し、これに電解鉄粉 218. 0 g を少しづつ加えた。鉄粉が完全に溶解した後、三酸化アンチモン粉末 625. 7 g を混合し、攪拌しつつ 15% アンモニア水を滴下し、pH を 1. 8 に調整した。このスラリーを攪拌しつつ 98℃ で 3 時間加熱した。このスラリーを噴霧乾燥機により入口温度を 330℃、出口温度を 160℃ として乾燥後、空気雰囲気中 250℃ で 2 時間、400℃ で 2 時間焼成した。さらに窒素気流中 850℃ で 3 時間焼成した。焼成後、粉碎し、純水と混合して 40% アンチモン酸鉄スラリーとした。

以下の実施例でもこの様にして調製したアンチモン酸鉄スラリーを用いた。

[実施例 9]

組成が $Mo_{10}Bi_{0.5}Fe_{1.3}Ni_{4.0}Co_{2.0}Cr_{0.8}Ce_{0.5}La_{0.1}K_{0.2}$ (SiO₂)₄₀ で表される触媒を下記の要領で製造した。

純水 1000 g にパラモリブデン酸アンモニウム 301. 5 g を溶解した (A 液)。

別途、3. 3% 硝酸 270 g に硝酸ビスマス 41. 4 g、硝酸ニッケル 198. 7 g、硝酸コバルト 99. 4 g、硝酸クロム 54. 7 g、硝

酸カリウム 3.5 g を溶解した (B 液)。

A 液に B 液を混合して第 1 液を調製し、続いてこの第 1 液に、純水 100 g に硝酸セリウム 37.1 g、硝酸ランタン 7.4 g を溶解した液 (C 液)、20%シリカゾル 2052.2 g を順次混合して第 2 液を調製した。

得られたスラリー状の第 2 液に、15%アンモニア水を添加して pH 5.0 に調整したのち、99℃で 1.5 時間加熱処理した。別途、純水 270 g に硝酸第二鉄 89.7 g、クエン酸 20 g を溶解した液 (D 液) を調製し、加熱処理後のスラリー状の第 2 液に混合した。

得られたスラリーを回転円盤式噴霧乾燥機で、入口温度を 330℃、出口温度を 160℃として噴霧乾燥した。この乾燥粒子を空気雰囲気中 250℃で 2 時間、400℃で 2 時間熱処理し、最終的に 660℃で 3 時間流動焼成した。

触媒の組成を表 1 に示す。

また、成分 (4) (式 (I) および (II) 中、E で表される元素) の原料を含む液、第 2 液の pH、加熱処理工程の条件、最後段の焼成条件、反応条件、アクリロニトリルの収率を表 2 に示す。

[実施例 10]

組成が $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0.6}\text{Fe}_{1.3}\text{Ni}_{2.0}\text{Co}_{3.5}\text{Cr}_{0.7}\text{Ce}_{0.6}\text{K}_{0.25}\text{P}_{0.2}$ (SiO_2)₄₀ で表される触媒を実施例 9 と同様の方法で製造した。

ただし、硝酸ランタンは使用せず、リンの原料として 85%リン酸を B 液の前に A 液に混合して用いた。また、pH は 4.5 に調整し、最終焼成温度は 630℃とした。

触媒の組成を表 1 に示す。

また、成分 (4) (式 (I) および (II) 中、E で表される元素) の原料を含む液、第 2 液の pH、加熱処理工程の条件、最後段の焼成条件、反応条件、アクリロニトリルの収率を表 2 に示す。

[実施例 11]

組成が $\text{Mo}_{10}\text{Bi}_{0.5}\text{Fe}_{4.9}\text{Ni}_{3.0}\text{Co}_{2.0}\text{Mg}_{1.0}\text{Cr}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}\text{La}_{0.1}\text{K}_{0.2}\text{Sb}_{4.2}\text{P}_{0.3}$ (SiO_2)₄₀ で表される触媒を下記の要領で製造した。

純水 1000 g にパラモリブデン酸アンモニウム 253.5 g を溶解した (A 液)。

別途、3.3%硝酸 270 g に硝酸ビスマス 34.9 g、硝酸ニッケル 125.3 g、硝酸コバルト 83.6 g、硝酸マグネシウム 36.8 g、硝酸クロム 34.5 g、硝酸カリウム 2.9 g を溶解した (B 液)。

A 液に 85%リン酸 5.0 g、B 液を順次混合して第 1 液を調製した。続いて、この第 1 液に、純水 100 g に硝酸セリウム 24.9 g、硝酸ランタン 6.2 g を溶解した液 (C 液)、20%シリカゾル 1725.3 g を順次混合して第 2 液を調製した。このスラリー状の第 2 液に 1.5%アンモニア水を添加して pH を 5.2 に調整したのち、99℃で 1.

5時間加熱処理した。別途、純水270gに硝酸第二鉄63.8g、クエン酸20gを溶解した液(D液)を調製し、加熱処理後のスラリー状の第2液に混合した。

さらに実施例7と同様にして調製した40%アンチモン酸鉄スラリー340.7gを混合した。

得られたスラリーを回転円盤式噴霧乾燥機で、入口温度を330℃、出口温度を160℃として噴霧乾燥した。この乾燥粒子を空気雰囲気中250℃で2時間、400℃で2時間熱処理し、最終的に650℃で3時間流動焼成した。

触媒の組成を表1に示す。

また、成分(4)(式(I)および(II)中、Eで表される元素)の原料を含む液、第2液のpH、加熱処理工程の条件、最後段の焼成条件、反応条件、アクリロニトリルの収率を表2に示す。

[比較例1]

実施例1と同一組成の触媒を実施例1と同様の方法で製造した。ただし、硝酸セリウムはB液に混合した。

触媒の組成を表1に示す。

また、成分(4)(式(I)および(II)中、Eで表される元素)の原料を含む液、第2液のpH、加熱処理工程の条件、最後段の焼成条件、反応条件、アクリロニトリルの収率を表2に示す。

[比較例2]

実施例3と同一組成の触媒を実施例3と同様の方法で製造した。ただし、硝酸セリウム、硝酸プラセオジムはB液に混合した。

触媒の組成を表1に示す。

また、成分(4)(式(I)および(II)中、Eで表される元素)の原料を含む液、第2液のpH、加熱処理工程の条件、最後段の焼成条件、反応条件、アクリロニトリルの収率を表2に示す。

[比較例3]

実施例4と同一組成の触媒を実施例4と同様の方法で製造した。ただし、硝酸セリウム、硝酸ランタンはB液に混合した。

触媒の組成を表1に示す。

また、成分(4)(式(I)および(II)中、Eで表される元素)の原料を含む液、第2液のpH、加熱処理工程の条件、最後段の焼成条件、反応条件、アクリロニトリルの収率を表2に示す。

[比較例4]

実施例9と同一組成の触媒を実施例9と同様の方法で製造した。ただし、硝酸セリウム、硝酸ランタンはB液に混合した。

触媒の組成を表1に示す。

また、成分(4)(式(I)および(II)中、Eで表される元素)の原料を含む液、第2液のpH、加熱処理工程の条件、最後段の焼成条件、反応条件、アクリロニトリルの収率を表2に示す。

以上の実施例および比較例で得られたアンモ酸化用触媒を用い、上記

の反応条件下、プロピレンのアンモ酸化反応を行い、触媒評価した。その結果を表2に示した。

表1
(以下余白)

	触媒組成 (原子比)															
	Mo	Bi	Fe	X			Cr	E		K	G	Sb	M		Z	SiO ₂
実施例 1	10	0.6	1.3	Ni 5.5	Co 0.5		0.7	Ce 0.5		0.2			P 0.2			40
2	10	1.0	1.5	Ni 4.0	Co 1.0	Mg 1.0	0.4	Ce 0.4	La 0.3	0.1 5	0.0 5					40
3	10	0.8	0.9	Ni 3.0	Mg 2.0	Zn 0.5	0.8	Ce 0.3	Pr 0.1	0.2 5	W 0.1					50
4	10	0.5	1.0	Ni 2.0	Co 4.0		1.0	Ce 0.4	La 0.2	0.1					Rb 0.1	40
5	10	0.3	1.0	Ni 3.0	Co 3.0	Mg 1.0	0.5	Ce 0.4	La 0.4	0.1 5	Sm 0.1		Te 0.2		Cs 0.1	40
6	10	0.5	1.1	Ni 6.0			0.6	Ce 0.5		0.2			P 0.2			60
7	10	0.6	1.1	Ni 5.5	Co 0.5	Mn 0.2	0.8	Ce 0.4		0.2						40
8	10	0.4	4.3	Ni 5.5	Mn 0.5	Cu 0.2	0.6	Ce 0.4	Nd 0.2	0.1 0.1	Zr 3.5	P 0.2	B 0.2	Rb 0.1		40
9	10	0.5	1.3	Ni 4.0	Co 2.0		0.8	Ce 0.5	La 0.1	0.2						40
10	10	0.6	1.3	Ni 2.0	Co 3.5		0.7	Ce 0.6		0.2 5			P 0.2			40
11	10	0.5	4.9	Ni 3.0	Co 2.0	Mg 1.0	0.6	Ce 0.4	La 0.1	0.2		4.2	P 0.3			40
比較例 1	10	0.6	1.3	Ni 5.5	Co 0.5		0.7	Ce 0.5		0.2			P 0.2			40
2	10	0.8	0.9	Ni 3.0	Mg 2.0	Zn 0.5	0.8	Ce 0.3	Pr 0.1	0.2 5	W 0.1					50
3	10	0.5	1.0	Ni 2.0	Co 4.0		1.0	Ce 0.4	La 0.2	0.1				Rb 0.1		40
4	10	0.5	1.3	Ni 4.0	Co 2.0		0.8	Ce 0.5	La 0.1	0.2						40

表 2	E成分 混合 方法	pH	加熱処理		焼成条件		反応条件		アクリロニトリル収率 [%]		
			温度 [°C]	時間 [hr]	温度 [°C]	時間 [hr]	温度 [°C]	接觸 時間 [sec]	50h 後	500h 後	1000 h 後
実施例 1	C液	2. 0	99	1.5	650	3	440	3.0	82.9	82.5	81.7
2	C液	2. 2	99	1.5	640	3	440	2.7	82.3	82.0	81.2
3	C液	2. 0	99	1.5	640	3	440	3.2	83.1	82.4	81.2
4	C液	1. 8	99	1.5	630	3	440	3.0	82.5	81.9	81.2
5	C液	2. 0	99	1.5	640	3	440	3.0	82.6	81.8	81.1
6	C液	2. 0	99	1.5	650	3	440	2.8	83.0	82.4	81.6
7	C液	2. 2	99	1.5	640	3	440	2.6	82.7	82.1	81.0
8	C液	2. 0	99	1.5	650	3	440	3.2	82.1	81.5	80.9
9	C液	5. 0	99	1.5	660	3	440	3.0	82.8	82.3	81.6
10	C液	4. 5	99	1.5	630	3	440	2.7	82.4	81.7	80.9
11	C液	5. 2	99	1.5	650	3	440	3.2	82.5	81.9	81.1
比較例 1	B液	2. 0	99	1.5	650	3	440	3.0	83.0	81.9	80.8
2	B液	2. 0	99	1.5	640	3	440	3.2	82.9	81.5	80.3
3	B液	2. 0	99	1.5	630	3	440	3.0	82.3	80.8	79.7
4	B液	5. 0	99	1.5	660	3	440	3.0	82.6	81.3	80.1

表2から明らかなように、実施例の方法で得られたアンモ酸化用触媒を使用すると、反応開始後50時間後のアクリロニトリル収率が良好なだけでなく、反応開始後1000時間後の収率も高く維持されていた。一方、比較例で得られた触媒は、時間の経過に伴うアクリロニトリル収率の低下が大きかった。

産業上の利用性

以上説明したように本発明のアンモ酸化触媒の製造方法によれば、目的生成物の収率が高く、しかもその収率を長時間維持できる高性能触媒を製造することができる。

本発明の製造方法で得られるアンモ酸化用触媒は、特にプロピレンからのアクリロニトリルの合成に適している。

○

○

請求の範囲

1. モリブデン（成分（1））と、ビスマス（成分（2））と、ニッケル、コバルト、亜鉛、マグネシウム、マンガンおよび銅よりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素（成分（3））と、ランタン、セリウム、プラセオジムおよびネオジムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素（成分（4））とを含有する、有機化合物のアンモ酸化用触媒の製造方法であって、

前記成分（1）の原料の少なくとも一部と、前記成分（2）の原料の少なくとも一部と、前記成分（3）の原料の少なくとも一部とを含み、前記成分（4）の原料を含まない第1液を調製する第1液調製工程と、

前記第1液に、少なくとも前記成分（4）の原料を添加して第2液を調製する第2液調製工程とを有することを特徴とするアンモ酸化用触媒の製造方法。

2. 前記第2液を、50～120℃の範囲で10分以上加熱する加熱処理工程を有することを特徴とする請求項1に記載のアンモ酸化用触媒の製造方法。

3. 前記第2液のpHを1～6の範囲に調整した後に加熱処理工程を行うことを特徴とする請求項2に記載のアンモ酸化用触媒の製造方法。

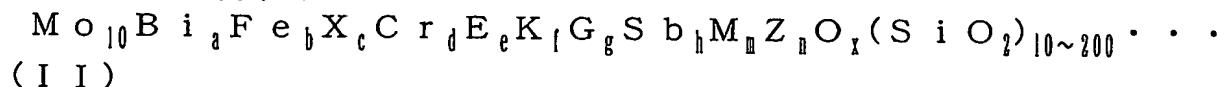
4. 前記アンモ酸化用触媒が、下記式（I）で表される組成を有することを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のアンモ酸化用触媒の製造方法。



（I）（式中、Mo、Bi、Fe、Cr、K、SbおよびSiは、それぞれモリブデン、ビスマス、鉄、クロム、カリウム、アンチモンおよびケイ素を表し、Xはニッケル、コバルト、亜鉛、マグネシウム、マンガンおよび銅よりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Eはランタン、セリウム、プラセオジムおよびネオジムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Gはカルシウム、ストロンチウム、バリウム、カドミウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、タンクステン、ゲルマニウム、スズ、イットリウム、サマリウム、アルミニウム、ガリウムおよび鉛よりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Mはルテニウム、ロジウム、パラジウム、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、銀、ホウ素、リンおよびテルルよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Zはリチウム、ナトリウム、ルビジウムおよびセシウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Oは酸素を表す。そして添字a、b、c、d、e、f、g、h、i、n、xおよびyは原子比を表し、Mo=10のとき、a=0.1～2.5、b=0.1～10、

$c = 2 \sim 1.2$ 、 $d = 0.1 \sim 2.5$ 、 $e = 0.1 \sim 2.5$ 、 $f = 0.0$
 $1 \sim 2$ 、 $g = 0 \sim 5$ 、 $h = 0 \sim 20$ 、 $m = 0 \sim 3$ 、 $n = 0 \sim 1$ であり、
xは上記各成分が結合して生成する金属酸化物の酸素の数である。また、
 $y = 0 \sim 200$ である。)

5. 前記アンモ酸化用触媒が流動層反応用触媒であり、その組成が下記式 (I I) で表されることを特徴とする請求項 4 に記載のアンモ酸化用触媒の製造方法。



6. 前記有機化合物がプロピレンであることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のアンモ酸化用触媒の製造方法。

○

○

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09832

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' B01J23/88, 27/057, 27/192, C07C253/26, 255/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' B01J21/00-37/36, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/28984 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 26 April, 2001 (26.04.01), & JP 2001-187771 A	1-6
A	JP 10-043595 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 17 February, 1998 (17.02.98), (Family: none)	1-6
A	JP 10-066874 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 10 March, 1998 (10.03.98), (Family: none)	1-6
A	JP 03-021346 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 30 January, 1991 (30.01.91), (Family: none)	1-6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"B" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 November, 2002 (22.11.02)Date of mailing of the international search report
10 December, 2002 (10.12.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. ' B01J23/88, 27/057, 27/192, C07C253/26, 255/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. ' B01J21/00-37/36, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2002年
日本国登録実用新案公報 1994-2002年
日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 01/28984 A1(三菱レイヨン株式会社), 2001.04.26 & JP 2001-187771 A	1-6
A	JP 10-043595 A(旭化成工業株式会社), 1998.02.17 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 10-066874 A(三菱レイヨン株式会社), 1998.03.10 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 03-021346 A(三菱レイヨン株式会社), 1991.01.30 (ファミリーなし)	1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 11. 02

国際調査報告の発送日

10.12.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

繁田 えい子

4G 9342
印

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

THIS PAGE BLANK (USPTO)